



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 240 739 A1

4(51) C 07 C 11/09  
C 07 C 1/20

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 280 320 2	(22)	04.09.85	(44)	12.11.86
(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD				
(72)	Görmär, Gerhard, Dipl.-Chem.; Haubold, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Weber, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Kluge, Yvonne, Dipl.-Chem.; Kusebauch, Johanna, DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Isobuten				

(57) Verfahren zur Herstellung von Isobuten durch katalytische Spaltung von Methyl-tert.-butylether. Erfindungsgemäß wird Methyl-tert.-butylether in einem Temperaturbereich von 440 K bis 570 K und Drücken von 0,1 bis 1,0 MPa unter Verwendung eines mit Calciumoxid modifizierten gamma-Tonerde-Katalysator mit großer Selektivität und in guten Ausbeuten zu Isobuten gespalten.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Zur PS Nr. 240.739

ist eine Zeitschrift erschienen

(Korrigiert gemäß § 23 Abs. 2 Anordn. u. d. Verfahren v. d. Patentamt)

Best Available Copy



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 240 739 A1

4(51) C 07 C 11/09  
C 07 C 1/20

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 280 320 2	(22)	04.09.85	(44)	12.11.86
(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD				
(72)	Görmär, Gerhard, Dipl.-Chem.; Haubold, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Weber, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Kluge, Yvonne, Dipl.-Chem.; Kusebauch, Johanna, DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Isobuten				

(57) Verfahren zur Herstellung von Isobuten durch katalytische Spaltung von Methyl-tert.-butylether. Erfindungsgemäß wird Methyl-tert.-butylether in einem Temperaturbereich von 440 K bis 570 K und Drücken von 0,1 bis 1,0 MPa unter Verwendung eines mit Calciumoxid modifizierten gamma-Tonerde-Katalysator mit großer Selektivität und in guten Ausbeuten zu Isobuten gespalten.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Zur PS Nr. 240.739

ist eine Zeitschrift erschienen

(Korrigiert gemäß § 23 Abs. 2 Anordn.ü.d. Verfahren v.d. Patentamt)

## Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Isobuten durch katalysierte Spaltung von Methyl-tert.-butylether an festen anorganischen Katalysatoren bei Temperaturen bis 570 K und Drücken bis 1 MPa, gekennzeichnet dadurch, daß die Spaltung bei Temperaturen von 440 K und bei Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa, bei einer Raumgeschwindigkeit, angegeben in Volumen Methyl-tert.-butylether pro Volumen Katalysator und Stunde, von 0,5 bis 20 an einem Katalysator durchgeführt wird, der aus Tonerde besteht, die zur Stabilisierung gegebenenfalls bis zu 5 Ma.-%  $\text{SiO}_2$  enthält und die mit Calcium-Salzen eines thermisch bis 870 K zersetzlichen Säureanions modifiziert wurde, daß ein Calciumgehalt von 0,5 bis 5 Ma.-%  $\text{CaO}$ , bezogen auf das wasserfreie Material, resultiert, und der in einer 10%igen Suspension in salzfreiem Wasser einen pH-Wert von 7,5 bis 11 aufweist.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spaltung des Methyl-tert.-butylethers im Temperaturbereich von 460 K bis 520 K erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit einer Raumgeschwindigkeit von 0,5 bis 10 gearbeitet wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Drücken von 0,1 bis 0,6 MPa gearbeitet wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als Tonerde gamma-Tonerde enthält.
6. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der 10%igen Katalysatorsuspension in salzfreiem Wasser 8 bis 10 beträgt.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isobuten, ausgehend vom Methyl-tert.-butylether.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren zur Gewinnung von Isobuten aus  $\text{C}_4$ -kohlenwasserstoffhaltigen Gemischen sind bekannt, z. B. Extraktion von Isobuten mit konzentrierter Schwefelsäure und Zersetzung des tert.-Butylsulfats, Abtrennung mit Molsieben und Dehydratisierung von tert.-Butanol bzw. Isobutanol (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1975, Band 9, S. 38/39). Es sind auch Verfahren bekannt, wonach Isobuten durch katalytische Spaltung von Methyl-tert.-butylether gewonnen wird.

Im allgemeinen werden saure Katalysatoren, z. B. auf der Basis von Aluminiumoxid verwendet. Diese stark sauren Katalysatoren haben den Nachteil, daß Nebenreaktionen des Isobutens (Oligomerisierung) und des Methanols (Dehydratisierung zum Dimethylether) im bedeutenden Umfang ablaufen.

Um die Bildung des Dimethylethers zu verringern bzw. zu unterdrücken, wird gemäß FR-PS 2 492 809 die katalytische Spaltung des Methyl-tert.-butylethers in Gegenwart von Wasser bzw. Wasserdampf durchgeführt. Dieses Verfahren erfordert jedoch ein aufwendiges Trocknen des anfallenden Isobutens und Methanols, die Anwesenheit von Wasser führt zu einer verstärkten tert.-Butanol-Bildung und bedeutet einen zusätzlichen Energieverbrauch zur Dampferzeugung bzw. zur Erreichung der notwendigen Spalttemperaturen am Katalysator.

Der gemäß DD-PS 119 031 bekannte modifizierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Katalysator erlaubt ein Verfahren, bei dem die Dehydratisierung des Methanols nur eine untergeordnete Rolle spielt. Bei diesem Katalysator werden Oberflächenhydroxylgruppen durch Ethergruppen ersetzt. Dieser Katalysator erfordert in seiner Herstellung den Einsatz von teuren Tetraalkylorthosilicaten bzw. anderer teuren Organo-Silicium-Verbindungen.

## Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Isobuten durch eine verbesserte katalytische Spaltung des Methyl-tert.-butylethers.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die von Methyl-tert.-butylether zur Herstellung von Isobuten mit hoher Selektivität und geringer Bildung von Nebenprodukten durchzuführen. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Isobuten durch katalytische Spaltung von Methyl-tert.-butylether an festen anorganischen Katalysatoren bei Temperaturen bis 570 K und Drücken bis 1 MPa, gelöst, wobei erfindungsgemäß die Spaltung bei Temperaturen von 440 K bis 540 K und bei Drücken von 0,1 bis 1,0 MPa, bei einer Raumgeschwindigkeit (LSHV-Liquid Hourly Space Velocity), angegeben in Volumen Flüssigkeit pro Volumen Katalysator und Stunde von 0,5 bis 20,0 an einem Katalysator durchgeführt wird, der aus Tonerde besteht, die zur Stabilisierung gegebenenfalls bis zu 5 Ma.-%  $\text{SiO}_2$  enthält und die mit Calcium-Salzen eines thermisch bis 870 K zersetzlichen Säureanions modifiziert wurde, daß ein Calciumgehalt von 0,5 bis 5 Ma.-%  $\text{CaO}$ , bezogen auf das wasserfreie Material resultiert, und der in einer 10%igen Suspension in salzfreiem Wasser einen pH-Wert von 7,5 bis 11 aufweist. Das Verfahren zur katalytischen Spaltung des Methyl-tert.-butylethers wird mit Vorteil bei einer Reaktionstemperatur von 460 K bis 520 K und bei Drücken von 0,1 bis 0,6 MPa durchgeführt. Die Reaktion wird vorteilhafterweise mit einer Raumgeschwindigkeit, angegeben in Volumen Flüssigkeit pro Volumen Katalysator und Stunde (LSHV-Liquid Hourly Space Velocity) von 0,5 bis 10, betrieben.

Mit Vorteil enthält der eingesetzte Katalysator als Tonerde eine gamma-Tonerde. Der pH-Wert der 10%igen Katalysatorsuspension in salzfreiem Wasser beträgt vorteilhafterweise 8 bis 10.

Überraschend wurde gefunden, daß Methyl-tert.-butylether mit hoher Selektivität und besonders langer Katalysatorstandzeit zu Isobuten umgesetzt werden kann, wenn ein mit Calciumoxid modifizierter Aluminiumoxidkatalysator eingesetzt wird.

Die Modifizierung kann dabei auf unterschiedliche Weise erfolgen. Im einfachsten Fall kann die verformte Tonerde, vorzugsweise gamma-Tonerde, die zur Stabilisierung auch bis zu etwa 5 Ma.-%  $\text{SiO}_2$  enthalten kann, mit dem wasserlöslichen Ca-Salz einer Säure

Beispiel	Katalysator	MTBE Isobuten	Produktzusammensetzung [%]			C <sub>8</sub>	Ausbeute Isobuten [%]	Ausbeute Methanol [%]	
			Methanol	Dimethyl- ether	H <sub>2</sub> O				
1	A	22,8	48,8	18,3	7,3	2,7	0,1	99,4	65,2
2	A	9,6	57,3	21,7	7,6	3,1	0,2	99,6	66,2
3	B	26,6	46,4	26,4	0,4	0,2	< 0,1	99,3	98,9
4	B	9,8	57,3	30,1	1,9	0,8	0,1	99,8	91,8
5	B	2,5	61,9	29,4	3,6	1,4	0,2	99,8	82,9
6	B	0,2	62,6	28,4	6,3	2,2	0,3	98,6	78,3
7	B	14,8	54,0	29,5	1,2	0,5	< 0,1	99,6	95,2
8	B	5,4	60,1	30,4	2,9	1,1	0,1	99,8	88,4
9	B	1,5	61,4	31,0	4,4	1,5	0,2	98,0	86,5
10	B	3,9	58,8	32,8	3,2	1,3	0,4	96,0	93,7
11	B	5,2	95,7	31,5	2,5	1,0	0,1	99,6	91,9
12	B	1,5	62,5	29,0	4,5	1,8	0,5	99,7	81,0
13	B	4,9	60,3	32,4	1,5	0,8	< 0,1	99,6	93,7

getränkt werden, die thermisch zersetzlich ist und deren Anion im Temperaturbereich bis etwa 870 K aus den Formlingen entfernt werden kann. Es ist aber auch möglich, das Calciumsalz bereits während der Plastifizierung zur Tonerde zuzusetzen und erst dann zu verformen, trocknen und glühen.

Die Modifizierung kann aber auch so erfolgen, daß die Formlinge mit der Lösung eines Ca-Salzes behandelt werden, vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen zwischen 320 und 370 K und besonders günstig im Temperaturbereich zwischen 340 und 350 K, deren pH-Wert durch Zusatz bzw. Wirkung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  auf Werte zwischen 8 und 12 eingestellt wurde, und danach getrocknet und geglüht werden. Die eingesetzten Katalysatoren enthalten Calcium in einer Menge von etwa 0,5 bis 5 Ma.-% CaO, bezogen auf das wasserfreie Material und weisen in einer Suspension des gemahlene Katalysators in salzfreiem Wasser (10 Ma.-% Feststoffanteil) pH-Werte im Bereich von 7,5 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10, auf.

Der Alkohol wird aus dem Verfahren zurückgewonnen und kann zur Synthese von neuen Ether eingesetzt werden.

Das gewonnene Isobuten kann ohne besondere Reinigung zur Alkylierung von Phenolen und Alkylphenolen eingesetzt werden.

Wird das Isobuten zur Polymerisation verwendet, so kann es in üblicher Weise durch eine nachgeschaltete Druckdestillation von Resten an Methyl-tert.-butylether sowie Dimethylether gereinigt werden.

#### Ausführungsbeispiele

##### Katalysator A

Ein Katalysator aus gamma-Aluminiumoxid, hergestellt in bekannter Weise durch Verformung eines Fällungsboehmits mittels Schneckenstrangpresse zu Strangformlingen mit einem Durchmesser von etwa 3 mm, Trocknung derselben bei etwa 370 bis 390 K und Glühen an Luft zwecks Verfertigung bei etwa 770 K, pH-Wert der 10%igen Katalysatorsuspension: 6,8; wird mit einer etwa 1n  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung etwa 2 h bei 340 bis 350 K behandelt, deren pH-Wert durch Zusatz von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  auf etwa 9 eingestellt und während der Behandlung bei diesem pH-Wert gehalten wird, indem an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entsprechend nachgibt. Das Flüssigkeit: Feststoff-Verhältnis beträgt etwa 3:1 und durch Umpumpen bzw. Rühren wird für eine Zirkulation der Lösung während der Behandlungszeit gesorgt. Nach beendeter Behandlung wird die Lösung abgetrennt und die anhaftenden Lösungsreste durch einmaliges Waschen mit der gleichen Flüssigkeitsmenge an salzfreiem Wasser entfernt. Die Formlinge werden erneut getrocknet und geglüht. pH-Wert der 10%igen Katalysatorsuspension: 9,9 Ca-Gehalt des Katalysators, berechnet als CaO und bezogen auf das wasserfreie Material: 3,8 Ma.-%.

##### Katalysator B

Eine gamma-Tonerde die zur Stabilisierung etwa 3 Ma.-%  $\text{SiO}_2$  enthält und in Form eines Stranggranulats mit Formlingdurchmesser von etwa 3 mm vorliegt, wird unter Verwendung einer  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in bekannter Weise so getränkt, daß etwa 2,5 Ma.-% CaO, bezogen auf das wasserfreie Material, aufgebracht werden. Die getränkten Formlinge werden bei Katalysator A getrocknet und geglüht und ergeben Katalysator B. pH-Wert der 10%igen Katalysatorsuspension: 8,5; Ca-Gehalt, berechnet als CaO und bezogen auf das wasserfreie Material 2,6 Ma.-%.

##### Beispiel 1 bis 13

Zur katalytischen Spaltung des Methyl-tert.-butylethers wird in einem beheizten Rohrreaktor gearbeitet (Durchmesser 35 mm, Länge 600 mm). Es werden 400 cm<sup>3</sup> Katalysator eingesetzt. Die Dosierung des Produktes erfolgt mittels einer Kolbendosierpumpe. Vor der Reaktorzone befindet sich eine Vorwärmzone von 1000 mm und einem Durchmesser von 5 mm, die auf 450 °C geheizt ist. Zur Temperaturkontrolle war im Zentrum des Reaktors ein Temperaturfühler angebracht. Mit einem Druckregler am Reaktionsausgang wird der Arbeitsdruck eingestellt. Nachgeschaltet ist ein Kühlsystem, in welchem das aus dem Reaktor anfallende Reaktionsgemisch verflüssigt wird. Die Analyse der Produktzusammensetzung erfolgte gaschromatographisch. In der nachstehenden Tabelle sind Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse zusammengefaßt.

##### Beispiele 1 bis 13

Beispiel	Katalysator	LSHV $\left[ \frac{\text{ml MTBE}}{\text{ml kont.}} \right]_h$	Druck [MPa]	Temperatur [K]	Umsatz MTBE [%]
1	A	0,5	0,1	503	77,2
2	A	0,5	0,5	503	90,4
3	B	0,5	0,1	473	73,4
4	B	0,5	0,1	483	90,2
5	B	0,5	0,1	493	97,5
6	B	0,5	0,1	503	99,8
7	B	1,0	0,1	483	85,2
8	B	1,0	0,1	493	94,8
9	B	1,0	0,1	503	98,6
10	B	2,5	0,1	523	96,3
11	B	0,5	0,5	493	94,2
12	B	1,0	0,5	513	98,5
13	B	2,5	0,5	523	95,1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**